

# 不同施肥条件土壤胡敏酸能态 的初步研究\*

张一平 郑安 郭俊炜\*\* 白锦麟

(西北农学院)

## PRELIMINARY STUDY ON ENERGY OF SOIL HUMIC ACIDS UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF FERTILIZATION

Zhang Yiping, Zen An, Guo Junwei and Bai Jingling

(Northwest Agricultural College)

地球的腐殖质层是太阳能的巨大贮存库,在陆地的生物能量贮存中,约有50%含于腐殖质中<sup>[1]</sup>。因此土壤中的有机质转化是最有意义的能量转化过程之一。此外,土壤肥力水平除与腐殖质的数量有关外,腐殖物质的组成、特性也是重要的影响因素。能态是腐殖物质的一种重要特性,腐殖物质能态的研究有助于加深对腐殖物质特性的认识。因此研究土壤腐殖质形成过程的能量转化,以及不同条件下土壤腐殖物质的能态特征具有重要的意义。

Алиев 用燃烧热作为表征腐殖物质能态的指标,对一些土类进行了研究,发现不同土类的胡敏酸处于不同的能态<sup>[2]</sup>。但关于同一土类不同肥力及不同施肥条件下腐殖物质能态的研究材料报道很少。本工作采用量热计测定等容燃烧热的方法,对不同施肥条件下红油土中的胡敏酸能态进行了初步研究,并对影响能态的因素进行了初步探讨。

### 一、供试样品与分析方法

供试土样采自西北农学院农一站有机质转化研究定位试验地,土壤系红油土。采样时(1981年9月)定位试验已连续进行了四年。采样小区处理见表1,小区面积0.03亩,每年小麦-玉米连作(休闲小区除外)。土样采自耕层0—18厘米,每个处理采两个重复小区(I、II)。

胡敏酸样品用0.1M焦磷酸钠与0.1M氢氧化钠混合液提取分离,并经电渗析纯化至阴极室无酚酞反应,低温干燥后备用。燃烧热用氧弹式量热计法测定<sup>[1,3]</sup>;红外光谱用Specord 71-IR型红外分光光度计测定;胡敏酸钠溶液的光密度( $E_1$ 、 $E_2$ )值按常法测定;胡敏酸钠的絮凝极限值用BaCl<sub>2</sub>溶液测定<sup>[4]</sup>;微生物数量用平板计数法测定。

\* 本文承张君常先生指正,文中红外光谱由中国科学院西北水保所程南海同志代作,特此一并致谢。

\*\* 郑安同志现在武功农业科学研究中心协调委员会工作,郭俊炜同志现在陕西省仪祉农校工作。

1) 中国科学院山西煤炭化学研究所,1980:《腐殖酸及其原料煤分析方法》。

表 1 施肥处理

处 理	施肥种类(斤/亩)			
	玉米秸秆	厩 肥	尿 素	过磷酸钙
无 肥	0	0	0	0
化 肥	0	0	60	70
秸 秆	3125	0	60	70
休闲(不种作物)	1550	0	60	70
厩 肥	0	5500	60	70

注: 尿素、过磷酸钙为每年二料作物用量; 玉米秸秆、厩肥为每年平均用量。

## 二、结果与讨论

### (一) 不同胡敏酸燃烧热的变异

用量热计法测定燃烧热具有很大的精确性<sup>[6]</sup>, 其所测定的燃烧热是等容热效应( $Q_v$ ), 它等于燃烧时体系内能的改变 ( $\Delta U$ ), 即  $Q_v = \Delta U$ 。因此燃烧热是表征腐殖物质的一种能态指标。

不同施肥处理土壤中胡敏酸燃烧热(热值)测定结果如表 2。由表 2 可见, 各小区中

表 2 不同小区中土壤胡敏酸的燃烧热(卡/克)

重复	厩肥	秸秆	化肥	无肥	休闲
I	4460.9	4375.7	4370.0	4339.9	4306.7
II	4468.7	4309.9	4306.8	4204.4	4177.9
平均	4464.8	4342.8	4338.4	4272.2	4242.3

胡敏酸的热值按厩肥—秸秆—化肥—无肥—休闲的序列依次递减, 两个重复小区的趋势相同。厩肥和休闲两处理间的平均热值相差 222.5 卡/克。经 L. S. D 法进行多重比较, 厩肥与休闲、无肥处理相比较, 差异极显著(L. S. D: 222.5\*\*, 192.6\*\*); 厩肥与化肥、秸秆处理相比较差异显著(L. S. D: 126.4\*, 122.0\*)。这说明施用厩肥的小区, 土壤胡敏酸具有较高的能态。

### (二) 胡敏酸的燃烧热与其它性质的关系

根据陆长青等的资料<sup>1,2)</sup>, 胡敏酸的  $E_4$ 、 $E_6$  值与分子大小成正相关,  $E_4/E_6$  值与分子大小成反相关。从表 3 可见, 各小区土壤中胡敏酸的  $E_4$ 、 $E_6$  值依厩肥—秸秆—化肥—无肥—休闲的序列呈现逐渐增大的趋势, 反之,  $E_4/E_6$  值依上述序列逐渐减小。这表明施用厩肥以及秸秆的小区中, 胡敏酸分子的缩合程度较低, 分子较小。

絮凝极限值是表征胶体溶液稳定性的一项指标, 分散度大的胶体溶液其絮凝极限值

1) 同前。

2) 陆长青, 腐殖酸的光学性质与分子大小和芳构度的关系(1980年)。

表 3 不同小区中胡敏酸钠的  $E_4$ 、 $E_6$  及  $E_4/E_6$  值\*

重复	项目	厩肥	秸秆	化肥	无肥	休闲
I	$E_4$	0.560	0.590	0.652	0.750	0.758
	$E_6$	0.150	0.160	0.182	0.212	0.216
	$E_4/E_6$	3.73	3.69	3.58	3.54	3.51
II	$E_4$	0.608	0.580	0.778	0.725	0.770
	$E_6$	0.175	0.168	0.228	0.215	0.228
	$E_4/E_6$	3.47	3.45	3.41	3.37	3.38
平均	$E_4$	0.584	0.585	0.715	0.738	0.764
	$E_6$	0.163	0.164	0.205	0.214	0.222
	$E_4/E_6$	3.60	3.58	3.50	3.46	3.44

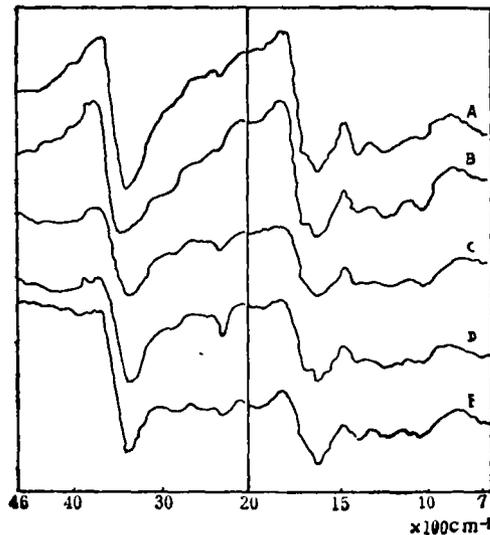
\* 胡敏酸的浓度为 200ppm。

表 4 不同小区中胡敏酸钠的絮凝极限值(毫克当量/升)

重复	厩肥	秸秆	化肥	无肥	休闲
I	9.4	8.4	6.1	4.2	4.0
II	8.4	8.6	4.2	4.6	4.0
平均	8.9	8.5	5.2	4.4	4.0

也大。表 4 指出,与  $E_4/E_6$  值变化规律相同,絮凝极限值亦依厩肥—秸秆—化肥—无肥—休闲的序列,呈现逐渐减小的趋势。施用厩肥或秸秆的小区中胡敏酸钠的絮凝极限值最高,表明其分散度最大,这与上述它的分子较小的结果是一致的。

将表 2 和表 3 进行对比,可以看出,  $E_4/E_6$  比值大的胡敏酸其燃烧热值也较大。相关分析表明,二者呈显著的正相关 ( $r = 0.9202$ )。看来,胡敏酸能态较高是与其分子缩合程



A. 休闲 B. 化肥 C. 秸秆 D. 无肥 E. 厩肥

图 1 不同处理土壤胡敏酸的红外光谱图

度较低,分子较小有关。

各处理中胡敏酸的红外光谱图(图 1)表明,它们都具有下列一些土壤胡敏酸的特征吸收峰<sup>[2-4]</sup>: 3350—3450cm<sup>-1</sup>(氢键键合 OH)、2800—2900cm<sup>-1</sup>(脂肪族 C—H 伸展)、1695—1700cm<sup>-1</sup>(羧基、酮基中的 C=O 伸展)、1550—1630cm<sup>-1</sup>(芳香族 C=C 与羧基的共轭双键)、1350—1400cm<sup>-1</sup>(含羰基组分的 CH<sub>2</sub> 弯曲和 O—H 伸展)等吸收峰。各胡敏酸的这些峰的强度虽有某些明显不同,但无规律性的变异。1350—1400cm<sup>-1</sup> 吸收峰,厩肥处理的胡敏酸较强,其它处理较弱。而 1695—1700cm<sup>-1</sup> 吸收峰,厩肥、秸秆处理的胡敏酸不明显,其它处理较明显。

Алиев 在研究不同土类胡敏酸燃烧热时,发现灰钙土、暗栗钙土的热值较高,他认为这与其中富含由微生物细胞形成的含氮化合物有关<sup>[6]</sup>。我们测定了各小区土壤中的微生物数量及土壤全氮含量,结果见表 5。相关分析表明,土壤微生物数量以及土壤全氮含量与胡敏酸燃烧热均呈显著的正相关,前者的相关系数( $r$ )为 0.8806( $n=5$ ),后者为 0.9295( $n=5$ )。施厩肥的小区中土壤微生物数量和全氮含量均较高,看来可能是导致其胡敏酸能态较高的一个原因。

表 5 不同小区中土壤微生物数量\*及全氮含量

处理	厩肥	秸秆	化肥	无肥	休闲
微生物数量 (10 <sup>4</sup> /g)	28562	13597	6910	11664	5961
全氮(%)	0.137	0.123	0.126	0.097	0.098

\* 微生物数量用平板计数法测定。

### 三、小 结

1. 用量热计法测定了不同施肥条件下的红油土中胡敏酸的燃烧热。结果表明,从厩肥、秸秆到化肥、无肥、休闲处理,胡敏酸能态依次递减。方差分析表明,厩肥处理胡敏酸能态与其它处理比较有明显差异。

2. 根据光密度判断,施厩肥小区中胡敏酸能态较高,与胡敏酸分子较小、缩合程度较低有关。

3. 土壤微生物数量及全氮含量与胡敏酸的燃烧热值间呈显著的正相关。它们可能也是不同施肥处理土壤胡敏酸能态高低的一个原因。

### 参 考 文 献

- [1] 北京大学化学系物理化学教研室实验课教学组, 1981: 物理化学实验。北京大学出版社。
- [2] 朱祖祥、熊毅, 1965: 土壤物理化学专题综述。科学出版社。
- [3] 罗贤安, 1981: 黄土区土壤腐殖物质的化学性质及其与成土条件的关系。土壤学报, 第 18 卷 4 期, 353—359 页。
- [4] 罗伯茨 R.M. 等 1981: 近代实验有机化学导论。上海科学技术出版社。
- [5] Алиев, С. А., 1972: Метод изучения энергетики органического вещества почв. Почвоведение, № 9, 147—149.
- [6] Алиев, С. А., 1978: Экология и Энергетика Биохимических Процессов Превращения Органического Вещества Почв. Изд «ЭЛМ».
- [7] Ковда, В. А., 1971: Биосфера и ее Ресурсы. М. «Наука».